



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112875730 A

(43) 申请公布日 2021.06.01

(21) 申请号 202110339605.3

(22) 申请日 2021.03.30

(71) 申请人 中国科学院上海有机化学研究所
地址 200032 上海市徐汇区零陵路345号

(72) 发明人 肖吉昌 宗国强 王荣荣 陆人杰

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
代理人 王卫彬 邹玲

(51) Int. Cl.
C01D 15/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

一种核纯氟化锂的提纯方法

(57) 摘要

本发明公开了一种核纯氟化锂的提纯方法,其包括如下步骤:(1)将氟化锂原料与有机溶剂-氟化氢络合物混合至完全溶解,得到液体A;混合的温度为40-100℃;(2)将步骤(1)中的液体A与水的混合物,进行固液分离,取固体,即可。本发明的提纯方法能够实现提纯后的氟化锂中金属杂质符合熔盐堆对初始原料氟化盐的质量允许指标要求,同时,提纯后氟化锂的产物收率较高(质量损失小于10%),纯度可达99.97%及以上,且该方法采用的设备简单,操作简单,成本低,无污染,安全性高,能耗小。

1. 一种核纯氟化锂的提纯方法,其特征在于,其包括如下步骤:

(1) 将氟化锂原料与有机溶剂-氟化氢络合物混合至完全溶解,得到液体A;所述混合的温度为40-100℃;

(2) 将步骤(1)中的所述液体A与水的混合物,进行固液分离,取固体,即可。

2. 如权利要求1所述的核纯氟化锂的提纯方法,其特征在于,所述氟化锂原料为含有以离子形式存在的金属元素的杂质的氟化锂;

和/或,所述氟化锂原料的纯度为99.9-99.95%;

和/或,所述氟化锂原料中的氟化锂为氟化锂-7,例如采用⁷LiOH与氢氟酸反应制得的氟化锂-7。

3. 如权利要求2所述的核纯氟化锂的提纯方法,其特征在于,所述金属元素包括Fe元素、Cr元素和Ni元素中的一种或多种。

4. 如权利要求3所述的核纯氟化锂的提纯方法,其特征在于,所述Fe元素在所述氟化锂原料中的含量为0-1000ppm但不为0,例如200、550或800ppm;

和/或,所述Cr元素在所述氟化锂原料中的含量为0-100ppm但不为0,例如20、56或70ppm;

和/或,所述Ni元素在所述氟化锂原料中的含量为0-100ppm但不为0,例如35、50或80ppm。

5. 如权利要求1所述的核纯氟化锂的提纯方法,其特征在于,所述有机溶剂-氟化氢络合物为含氮类有机溶剂-氟化氢络合物;

和/或,所述步骤(1)中,所述氟化锂原料与所述有机溶剂-氟化氢络合物的质量比为1:(3~10);

和/或,所述步骤(1)中,所述混合的温度为60、70、80或90℃;

和/或,所述步骤(1)中,所述混合的操作包括搅拌的步骤;

和/或,所述步骤(1)中,在所述混合后还包括过滤的步骤;

其中,所述过滤采用的滤膜的材质较佳地为PTFE、PP或喷涂特氟龙;所述过滤采用的滤膜的孔径可为10-50μm,较佳地为20μm。

6. 如权利要求5所述的核纯氟化锂的提纯方法,其特征在于,所述有机溶剂-氟化氢络合物为氟化氢-吡啶络合物,N,N-二甲基甲酰胺-氟化氢络合物和三乙胺三氟化氢络合物中的一种或多种;

和/或,所述步骤(1)中,所述氟化锂原料与所述有机溶剂-氟化氢络合物的质量比为1:3、1:3.5、1:4、1:5或1:7;

和/或,所述步骤(1)中,当所述混合的操作包括搅拌的步骤时,所述搅拌包括第一次搅拌、第二次搅拌的步骤;所述第一次搅拌的温度为20±5℃,所述第二次搅拌的温度为40-100℃。

7. 如权利要求6所述的核纯氟化锂的提纯方法,其特征在于,所述第一次搅拌的时间为1-5h;

和/或,所述第二次搅拌的时间为1-5h;

和/或,所述第二次搅拌的温度为60、70、80或90℃。

8. 如权利要求1所述的核纯氟化锂的提纯方法,其特征在于,所述步骤(2)中,所述水的

质量为所述有机溶剂-氟化氢络合物的质量的3~10倍,较佳地为4~6倍;

和/或,所述步骤(2)中,所述液体A与水的混合物由所述液体A与水在保温和搅拌的条件下混合得到;其中,

所述保温的温度较佳地为40-100℃,例如60、70、80或90℃;

所述搅拌的时间较佳地为1-5h;

和/或,所述步骤(2)中,所述固液分离包括过滤的步骤,所述过滤较佳地为在温度为40-100℃下进行,例如在60、70、80或90℃下进行。

9.如权利要求1所述的核纯氟化锂的提纯方法,其特征在于,在所述步骤(2)之后,还包括步骤(3):将所述步骤(2)中获得的所述固体进行洗涤,干燥。

10.如权利要求9所述的核纯氟化锂的提纯方法,其特征在于,所述步骤(3)中,所述洗涤的次数为1-5次,例如3次;

和/或,所述步骤(3)中,所述洗涤使用的试剂为水,例如去离子水;

和/或,所述步骤(3)中,所述洗涤使用的试剂的质量为所述氟化锂原料的质量的0.5-5倍,例如1倍;

和/或,所述步骤(3)中,所述干燥为真空干燥。

一种核纯氟化锂的提纯方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种核纯氟化锂的提纯方法。

背景技术

[0002] 熔盐堆 (MSR) 是“第四代核能国际论坛”(GIF) 选中的6个候选核能系统之一。与其它堆型相比,其在中子经济性、放射性废物处理、固有安全性和防核扩散等方面具有无可比拟的优势。由于氟化物熔盐具有中子吸收截面小、高温稳定性好、高热导率、高比热、高沸点、低饱和蒸汽压和粘度等一系列特点,MSR选用碱土金属的氟化物作为核燃料载体和冷却剂,其中二元混合物 ${}^7\text{LiF}-\text{BeF}_2$ 为最常用的候选熔盐体系。应用于MSR的 ${}^7\text{LiF}-\text{BeF}_2$ 熔盐对纯度有着非常高的要求,一些腐蚀性金属杂质在熔盐中都有非常严格的限制。

[0003] 氟化锂-7 (${}^7\text{LiF}$) 是制备 ${}^7\text{LiF}-\text{BeF}_2$ 熔盐的基础原材料,杂质含量的控制与其制备得到的熔盐的纯度直接相关。而且制备 ${}^7\text{LiF}$ 的方法包括以 ${}^7\text{LiOH}$ 为原料,该原料价格非常昂贵,因此,在生产和净化核纯级 ${}^7\text{LiF}$ 的过程中,还应尽量避免质量损失。在 ${}^7\text{LiOH}$ 氟化制备核纯 ${}^7\text{LiF}$ 过程中,用腐蚀性很强的氢氟酸做氟化剂,可能出现个别批次由于原料引入或设备腐蚀等事故原因导致 ${}^7\text{LiF}$ 引入金属杂质,呈浅棕色,超出橡树岭熔盐堆对初始原料氟化盐中的杂质的允许含量指标 ($\text{Fe} \leq 100\text{ppm}$, $\text{Cr} \leq 25\text{ppm}$, $\text{Ni} \leq 25\text{ppm}$) 的情况,需进行提纯处理。而由于 ${}^7\text{LiF}$ 在水等常规溶剂中溶解度很小,这些金属杂质(氟化物或氧化物)包夹在其中很难通过洗涤去除。

[0004] 目前没有发现专门针对去除 ${}^7\text{LiF}$ 中金属离子的方法的报道,离子交换法或溶剂萃取法虽是一种通常的去除杂质的方法,但该类方法具有速度慢、或者需添加额外的设备、设备复杂、能耗高、成本高等缺点,且由于复杂的工序或添加净化试剂还可能引入更多其它的杂质。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是为了克服现有技术中核纯氟化锂-7中金属杂质难以去除或者操作复杂的缺陷,提供一种核纯氟化锂的提纯方法。采用本发明的核纯氟化锂的提纯方法去除核纯氟化锂中的金属离子效果良好,具有操作简单、快速的特点。

[0006] 本发明是通过下述技术方案来解决上述技术问题:

[0007] 一种核纯氟化锂的提纯方法,其包括如下步骤:

[0008] (1) 将氟化锂原料与有机溶剂-氟化氢络合物混合至完全溶解,得到液体A;所述混合的温度为40-100℃;

[0009] (2) 将步骤(1)中的所述液体A与水的混合物,进行固液分离,取固体,即可。

[0010] 本发明中,所述氟化锂原料可为本领域常规的含有以离子形式存在的金属元素的杂质的氟化锂。所述氟化锂原料的纯度可为99.9-99.95%。

[0011] 本发明中,所述氟化锂原料中的氟化锂可为氟化锂-7,例如采用 ${}^7\text{LiOH}$ 与氢氟酸(氟化氢水溶液)反应制得的氟化锂-7。

[0012] 其中,所述金属元素可包括本领域常规的金属元素,属于在常规氟化锂制造过程中带入的杂质,例如Fe元素、Cr元素和Ni元素中的一种或多种。

[0013] 其中,所述Fe元素在所述氟化锂原料中的含量可为0-1000ppm但不为0,例如200、550或800ppm。

[0014] 其中,所述Cr元素在所述氟化锂原料中的含量可为0-100ppm但不为0,例如20、56或70ppm。

[0015] 其中,所述Ni元素在所述氟化锂原料中的含量可为0-100ppm但不为0,例如35、50或80ppm。

[0016] 本发明中,所述有机溶剂-氟化氢络合物一般是指有机溶剂与氟化氢的络合物。例如三乙胺三氟化氢络合物是三乙胺与氟化氢络合后得到的三乙胺三氟化氢络合物。有机溶剂-氟化氢络合物在本领域中通常是作为氟化剂应用于有机氟化物的合成中。

[0017] 本发明中,所述有机溶剂-氟化氢络合物较佳地为含氮类有机溶剂-氟化氢络合物;更佳地为氟化氢-吡啶络合物(PPHF),N,N-二甲基甲酰胺-氟化氢络合物和三乙胺三氟化氢络合物中的一种或多种。

[0018] 本发明中,所述步骤(1)中,所述氟化锂原料与所述有机溶剂-氟化氢络合物的质量比较佳地为1:(3~10),例如1:3、1:3.5、1:4、1:5或1:7。

[0019] 本发明中,所述步骤(1)中,所述混合的温度较佳地为60、70、80或90℃。

[0020] 本发明中,所述步骤(1)中,所述混合的操作较佳地包括搅拌的步骤。

[0021] 其中,所述搅拌较佳地包括第一次搅拌、第二次搅拌的步骤;所述第一次搅拌的温度为 $20 \pm 5^\circ\text{C}$,所述第二次搅拌的温度为40-100℃。

[0022] 所述第一次搅拌的时间较佳地为1-5h。

[0023] 所述第二次搅拌的时间较佳地为1-5h。

[0024] 所述第二次搅拌的温度较佳地为60、70、80或90℃。

[0025] 本发明中,所述步骤(1)中,较佳地,在所述混合后还包括过滤的步骤。

[0026] 其中,所述过滤采用的装置可为本领域常规的耐氢氟酸腐蚀的过滤装置。所述过滤采用的滤膜的材质较佳地为PTFE、PP或喷涂特氟龙;所述过滤采用的滤膜的孔径可为本领域常规的滤膜孔径,例如10-50 μm ,较佳地为20 μm 。

[0027] 本发明中,所述步骤(2)中,所述水的质量较佳地为所述有机溶剂-氟化氢络合物的质量的3~10倍,更佳地为4~6倍。

[0028] 本发明中,所述步骤(2)中,较佳地,所述液体A与水的混合物由所述液体A与水在保温和搅拌的条件下混合得到。

[0029] 其中,所述保温的温度较佳地为40-100℃,例如60、70、80或90℃。

[0030] 其中,所述搅拌的时间较佳地为1-5h。

[0031] 本发明中,所述步骤(2)中,所述固液分离的操作可为本领域常规的固液分离的操作。较佳地,所述固液分离包括过滤的步骤,所述过滤较佳地为在温度为40-100℃下进行,例如在60、70、80或90℃下进行。

[0032] 本发明中,较佳地,在所述步骤(2)之后,还包括步骤(3):将所述步骤(2)中获得的所述固体进行洗涤,干燥。

[0033] 其中,所述步骤(3)中,所述洗涤的次数较佳地为1-5次,例如3次。

[0034] 其中,所述步骤(3)中,所述洗涤使用的试剂可为本领域常规用于洗涤的试剂,较佳地为水,例如去离子水。用于去除表面吸附的酸和盐杂质。

[0035] 其中,所述步骤(3)中,所述洗涤使用的试剂的质量较佳地为所述氟化锂原料的质量的0.5-5倍,例如1倍。

[0036] 其中,所述步骤(3)中,所述干燥可为本领域常规的干燥的操作,较佳地为真空干燥。

[0037] 本发明中,较佳地,采用前述的提纯方法制得提纯后的氟化锂中的杂质成分含量符合以下标准:Fe \leq 100ppm,Cr \leq 25ppm,Ni \leq 25ppm,例如Fe:95ppm,Cr:16ppm,Ni:13ppm。

[0038] 本发明中,较佳地,采用前述的提纯方法制得提纯后的氟化锂的纯度为99.97%以上,例如99.981%、99.974%或99.978%。

[0039] 本发明中,所述核纯一般是指纯度为核纯级。

[0040] 本发明中,所述氟化锂-7中的锂-7和 ${}^7\text{LiF}$ 中的 ${}^7\text{Li}$ 一般是指质量数为7的锂元素。

[0041] 在不违背本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0042] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0043] 本发明的积极进步效果在于:

[0044] 1、本发明的提纯方法实现了杂质离子的去除,且能够实现提纯后的氟化锂中金属杂质符合熔盐堆对初始原料氟化盐的质量允许指标要求;同时,还能实现提纯后氟化锂的产物收率较高(质量损失小于10%),纯度可达99.97%及以上。

[0045] 2、本发明的提纯方法与采用离子交换法或溶剂萃取法相比,去除杂质离子速度更快,且设备简单,操作简单,成本低,无污染,安全性高,能耗更小,而且有机溶剂-氟化氢络合物可净化后再回收使用,在原生产氟化锂的生产条件下,无需添加任何额外设备,实现了很好的净化效果和经济适用性。

具体实施方式

[0046] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。

[0047] 以下实施例和对比例中,氟化氢-吡啶络合物、N,N-二甲基甲酰胺氟化氢络合物、三乙胺三氟化氢络合物购自上海泰坦科技股份有限公司,纯度大于99%。

[0048] 以下实施例和对比例中,样品的分析及纯度计算方法参照高纯工业品氟化锂化工行业标准HG/T 4507-2013,其中,从100%中减去钠、钾、镁、钙、铁、铜、硅、氯离子和硫酸根的质量分数,即得以干基计的氟化锂质量分数。使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)进行多元素同时测定,以离子色谱法测定其中氯离子和硫酸根含量。

[0049] 实施例1

[0050] 检查反应釜完好后,真空抽取氟化氢-吡啶络合物50公斤至反应釜内,搅拌条件下,从加料口加入需净化的 ${}^7\text{LiF}$ 原料10.0公斤(纯度99.9%,Fe:550ppm,Cr:56ppm,Ni:35ppm),常温下搅拌1h使其完全溶解,再升温至80 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌1h;将溶解完全的 ${}^7\text{LiF}$ 混合溶液放入滤槽(PTFE材质,滤膜孔径20 μm)过滤,滤液待用。将上述滤液抽入反应釜内,并升温至80 $^{\circ}\text{C}$ 。保温搅拌条件下,从高位槽逐渐加入4倍去离子水200公斤,析出 ${}^7\text{LiF}$ 产品;继续保温搅

拌1小时后,趁热放入滤槽内进行过滤。滤液收集至吨桶内后续净化处理;滤干后,抽入去离子水每次10公斤洗涤三次,去除表面吸附的酸和盐杂质;洗涤完成后,真空干燥,得到产品9.1公斤。取样分析,Fe:95ppm,Cr:16ppm,Ni:13ppm,测得纯度为99.981%。

[0051] 实施例2

[0052] 检查反应釜完好后,真空抽取N,N-二甲基甲酰胺氟化氢络合物35公斤至反应釜内,搅拌条件下,从加料口加入需净化的⁷LiF原料10.0公斤(纯度99.9%,Fe:550ppm,Cr:56ppm,Ni:35ppm),常温下搅拌1h使其完全溶解,再升温至80℃搅拌1h;将溶解完全的⁷LiF混合溶液放入滤槽(PTFE材质,滤膜孔径20μm)过滤,滤液待用。将上述滤液抽入反应釜内,并升温至80℃。保温搅拌条件下,从高位槽逐渐加入6倍去离子水210公斤,析出⁷LiF产品;继续保温搅拌1小时后,趁热放入滤槽内进行过滤。滤液收集至吨桶内后续净化处理;滤干后,抽入去离子水每次10公斤洗涤三次,去除表面吸附的酸和盐杂质;洗涤完成后,真空干燥,得到产品8.9公斤。取样分析,Fe:63ppm,Cr:20ppm,Ni:9ppm。测得纯度为99.974%。

[0053] 实施例3

[0054] 检查反应釜完好后,真空抽取三乙胺三氟化氢络合物40公斤至反应釜内,搅拌条件下,从加料口加入需净化的⁷LiF原料10.0公斤(纯度99.9%,Fe:550ppm,Cr:56ppm,Ni:35ppm),常温下搅拌1h使其完全溶解,再升温至80℃搅拌1h;将溶解完全的⁷LiF混合溶液放入滤槽(PTFE材质,滤膜孔径20μm)过滤,滤液待用。将上述滤液抽入反应釜内,并升温至80℃。保温搅拌条件下,从高位槽逐渐加入6倍去离子水240公斤,析出⁷LiF产品;继续保温搅拌1小时后,趁热放入滤槽内进行过滤。滤液收集至吨桶内后续净化处理;滤干后,抽入去离子水每次10公斤洗涤三次,去除表面吸附的酸和盐杂质;洗涤完成后,真空干燥,得到产品9.3公斤。取样分析,Fe:82ppm,Cr:22ppm,Ni:17ppm,测得纯度为99.978%。

[0055] 对比例1

[0056] 检查反应釜完好后,真空抽取氟化氢-吡啶络合物50公斤至反应釜内,搅拌条件下,从加料口加入需净化的⁷LiF原料10.0公斤(纯度99.9%,Fe:550ppm,Cr:56ppm,Ni:35ppm),常温下搅拌1h未完全溶解,再在室温下搅拌2h;将未溶解完全的⁷LiF混合溶液放入滤槽(PTFE材质,滤膜孔径20μm)过滤,滤液待用。将上述滤液抽入反应釜内,并升温至80℃。保温搅拌条件下,从高位槽逐渐加入4倍去离子水200公斤,析出⁷LiF产品;继续保温搅拌1小时后,趁热放入滤槽内进行过滤。滤液收集至吨桶内后续净化处理;滤干后,抽入去离子水每次10公斤洗涤三次,去除表面吸附的酸和盐杂质;洗涤完成后,真空干燥,得到产品7.8公斤(收率低)。取样分析,Fe:105ppm,Cr:20ppm,Ni:18ppm,测得纯度为99.971%。

[0057] 对比例2

[0058] 检查反应釜完好后,真空抽取氢氟酸(49%)50公斤至反应釜内,搅拌条件下,从加料口加入需净化的⁷LiF原料10.0公斤(纯度99.9%,Fe:550ppm,Cr:56ppm,Ni:35ppm),常温下搅拌1h没完全溶解,再升温至80℃搅拌1h;将没溶解完全的⁷LiF混合溶液放入滤槽(PTFE材质,滤膜孔径20μm)过滤,滤液待用。将上述滤液抽入反应釜内,并升温至80℃。保温搅拌条件下,从高位槽逐渐加入4倍去离子水200公斤,析出⁷LiF产品;继续保温搅拌1小时后,趁热放入滤槽内进行过滤。滤液收集至吨桶内后续净化处理;滤干后,抽入去离子水每次10公斤洗涤三次,去除表面吸附的酸和盐杂质;洗涤完成后,真空干燥,得到产品6.2公斤(收率低)。取样分析,Fe:158ppm,Cr:46ppm,Ni:17ppm,测得纯度为99.965%。

[0059] 对比例3

[0060] 检查反应釜完好后,真空抽取三乙胺50公斤至反应釜内,再加入49%氢氟酸10公斤,搅拌条件下,从加料口加入需净化的⁷LiF原料10.0公斤(纯度99.9%,Fe:550ppm,Cr:56ppm,Ni:35ppm),常温下搅拌1h未完全溶解,再升温至80℃搅拌1h;将未溶解完全的⁷LiF混合溶液放入滤槽(PTFE材质,滤膜孔径20μm)过滤,滤液待用。将上述滤液抽入反应釜内,并升温至80℃。保温搅拌条件下,从高位槽逐渐加入4倍去离子水200公斤,析出⁷LiF产品;继续保温搅拌1小时后,趁热放入滤槽内进行过滤。滤液收集至吨桶内后续净化处理;滤干后,抽入去离子水每次10公斤洗涤三次,去除表面吸附的酸和盐杂质;洗涤完成后,真空干燥,得到产品6.8公斤(收率低)。取样分析,Fe:175ppm,Cr:18ppm,Ni:17ppm,测得纯度为99.958%。

[0061] 虽然以上描述了本发明的具体实施方式,但是本领域的技术人员应当理解,这仅是举例说明,本发明的保护范围是由所附权利要求书限定的。本领域的技术人员在不背离本发明的原理和实质的前提下,可以对这些实施方式做出多种变更或修改,但这些变更和修改均落入本发明的保护范围。